Beitrag
zur Kenntnis der Einwirkung der Chlorierung auf die Zusammensetzung von Badewässern.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Medizinischen Doktorwürde, vorgelegt der Hohen Medizinischen Fakultät der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. B.

von ROBERT BOHRMANN
Stabsarzt.

✶

Freiburg im Breisgau
Druck von Rudolf Goldschagg
1928

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Seit der für die Methoden der Desinfektionsprüfung grundlegenden Arbeit von Robert Koch [1] sind die entkeimenden Eigenschaften des Chlorkalks und anderer Chlor abspaltender Mittel Gegenstand bakteriologischer und chemischer Untersuchungen gewesen. Schon im Jahre 1885 hat George M. Sternberg [2] als das billigste und wirksamste Desinfektionsmittel den Chlorkalk empfohlen. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet, die hier nicht näher interessieren, stammen von Behring [3], Jäger [4], Liborius [5], Kitasato [6], von Esmarch [7], Pfuhl [8] und Nissen [9]. Traube [10] gebührt das Verdienst, als Erster das Chlorkalk-Verfahren zur Trinkwasser-Entkeimung vorgeschlagen zu haben. Ihm gelang es, mit 1 mg freien Chlors im Liter saprophytische Keime im faulenden Fleischwasser in zwei Stunden abzutöten. Bassenge hat das Verfahren zur Herstellung keimfreien Trinkwassers nachgeprüft und glaubt mit 0,1 mg/l freien Chlors (entsprechend 0,15 mg Chlorkalk) bei einer Einwirkungszeit von 10 Minuten auch bei stark verschmutztem Wasser auszukommen. Bei Bassenge finden sich weitere Literaturangaben über vielfache Versuche mit dem neuen Verfahren. So haben Sickenberger und Kaufmann [11] das Traube'sche Verfahren in Kairo zur Trinkwasserbereitung aus dem durch Cholera verseuchten Nilwasser mit gutem Erfolge angewandt, haben aber damals schon auf die Vorteile der Verwendung von Natriumhypochlorit gegenüber Chlorkalk wegen der durch dieses bedingten Härtung des Wassers hingewiesen. Sie erzielten mit 15 mg freien Chlors im Liter Nilwasser die Vernichtung sämtlicher Cholerakeime und konnten eine Ausbreitung der Seuche verhindern. Karlinsky [12] hat mit denselben Mengen Chlors, wie Traube sie anwandte, Cholera- und Typhusbazillen abgetötet, Kartschmer [13] mit der vierfachen Menge angeblich sogar Milzbrandsporen.

Lode [14] hat sodann im Jahre 1895, allerdings unter Verwendung der zehnfachen Chlormenge, gute Ergebnisse erzielt bei der Entkeimung verschmutzten Wassers, weist aber auf die Beeinträchtigung der Chlorwirkung hin durch die Bindung mit organischen Substanzen. Da wo bei Chlorierung verunreinigter Wässer der positive Ausfall der Jodstärke-Reaktion nach Bindung der organischen Substanzen noch einen verfügbaren Rest freien Chlors aufwies, war auch die Abtötung der vegetativen Keime erfolgt; war die Probe nach Zusatz des Reagens farblos geblieben, war also alles Chlor an die organische Substanz gebunden, konnte keine, oder nur geringe Einwirkung auf die Keimzahl festgestellt werden.

Hünermann [15] empfiehlt zur Herstellung keimfreien Trinkwassers Natriumhypochlorit in Mengen von 0,4 g einer 10prozentigen Lösung dieses Mittels im Liter Wasser. Nach Langer [16] gibt ein Chlorkalkzusatz von 0,5 g pro Liter (entsprechend 0,12 fr. Cl) selbst bei Wasser mit starker Verschmutzung (30—40 mg Permanganatverbrauch) hinreichende Sicherheit für Abtötung der Bakterien; eine bessere Verteilung des Chlorkalks erfolgte

durch Kochsalzzusatz; die Neutralisation des überschüssigen Chlorkalks durch Natriumperkarbonat nach der Gleichung: $CaO\,Cl_2 + Na_2CO_4 = CaCO_3 + 2\,NaCl + 3\,O$. Damit war die Grundlage für das sogenannte Desazonverfahren (nach Bayer) gegeben.

Haupt[17] erzielte Keimfreiheit im Teichwasser mit einer Verschmutzung, die dem Permanganatverbrauch von 36 mg entsprach, nach zweistündiger Einwirkung von 10 mg 35 prozentigen Chlorkalks.

Die erste praktische Anwendung großen Stils in Deutschland hat das Chlorkalkverfahren im Jahre 1912 durch Brune[18] gefunden. Er hat in den Ruhrwasserwerken mit einer Chlorkalkverdünnung von 1:500 000 gearbeitet. Nach gleichmäßiger Zufuhr des Chlorkalks und Bindung des überschüssigen Chlors durch Natriumthiosulfat konnten 300 000 Menschen mit einwandfreiem Trinkwasser versorgt werden. Eine bei Beginn der Versuche herrschende Typhusepidemie kam drei Wochen nach der Chlorierung zum Abklingen.

Als Desazonverfahren hat die Trinkwasserentkeimung während des Krieges eine große Rolle gespielt. Es genügten nach Serger[19] 0,2 g Calciumhypochlorit (entsprechend 0,15 g fr. Cl) in einem Liter Wasser, um in 10 Minuten eine Keimfreiheit herbeizuführen. Der überschüssige Chlorkalk wurde mit Ortizon, einem festen ca. 36 prozentigen H_2O_2-Präparat, weggenommen. Über Behandlung des Wassers mit Chlor in Amerika in städtischen Wasserversorgungs- und Kläranlagen, Schwimmbädern usw. berichtet Serger[19]. Danach bestanden in den Jahren 1907 eine, 1912 500, 1918 über 4000 Anlagen zur Chlorierung von Wassern. Das Verfahren hat sich namentlich eingebürgert durch Bekämpfung von Epidemien in Minneapolis, Montreal usw. Im Jahre 1912 erfolgte durch Einführung des Chlorgasverfahrens ein Aufschwung der Wassersterilisation durch Chlor. Das Chlorgas wird hierbei entweder direkt als Gas oder in Form von Chlorwasser von bestimmtem Gehalt dem Wasser zugefügt; ersteres zur Trinkwasser- und Abwasserdesinfektion, letzteres in der Bleicherei, Wäscherei und Desinfektionstechnik.

Nach Bach[20] besitzt das Chlorgasverfahren vor der Chlorkalkentkeimung den Vorzug, daß es absolut rein herstellbar und als solches verwendbar ist. 1 kg Chlorgas hat dieselbe Wirkung wie 8 kg Chlorkalk. Es ist in Stahlbomben dauernd haltbar, die Apparatur einfach. Mit 1 cbm lassen sich 8000 cbm Wasser reinigen. Das Chlorgas kommt in verflüssigter Form in den Handel und wird erst vor der Anwendung vergast; es läßt sich unter einem Druck von 5 Atmosphären verflüssigen. Nach den natürlichen Eigenschaften des Chlorgases könnten mit den einfachsten Vorrichtungen 2,5 cbm Chlorgas in 1 cbm Wasser gelöst werden; die für Trinkwasserentkeimung genügende Menge beträgt jedoch nur 0,03—0,3 Liter = 0,1—1 g für einen cbm Wasser.

Zur Entkeimung von filtrierten Badewässern sind in neuester Zeit mehrere Verfahren in Anwendung; am bekanntesten und verbreitetsten ist das Chlorgasverfahren von Dr. Ornstein. Die Hypochloritwirkung wird in dem sogenannten Elektrolytverfahren angewandt, dessen Hauptbestandteil

der Siemenssche Kohlenelektrolyseur ist. Als dritte Art der Entkeimung finden die Ozonanlagen Verwendung, für die die bekannteste und konstruktiv am besten durchgebildete der Siemenssche Röhrenapparat ist.

Das Chlorgasverfahren ist auch in dem Freiburger Marienbad im Jahre 1925 zur Einführung gelangt. Die Anlage (nach dem System der Chloratorgesellschaft in Berlin) ist seit dieser Zeit dauernd ohne größere Störungen im Betrieb. Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß ein dauerndes gleichmäßiges Zuströmen von Chlorgas aus einer Gasbombe, und zwar 10 bis 20 g in der Stunde, durch den sogenannten Chlorator erfolgt, wobei das Gas zuerst mit einer bestimmten Menge des Wassers vermischt wird und dann in Form von Chlorwasser durch starkwandige Kupferröhren dem Badewasser zugeführt wird; die Einmündung in das Wasser erfolgt durch ein mit Düsen versehenes Rohr in der ganzen Breite des Badebeckens, der Abfluß des Wassers am entgegengesetzten Ende, so daß eine gleichmäßige Durchströmung des Badebeckens vor sich geht. Auf diese Weise kommen bei einem Füllungsvermögen des Badebeckens von 250 Kubikmeter in 24 Stunden 1—2 g freien Chlors pro Kubikmeter zur Lösung. Im Gegensatz zu diesem sogenannten indirekten Verfahren wird bei dem direkten Verfahren eine vorher dosierte Gasmenge entweder unmittelbar oder mit Hilfe von Druckwasser in dem zu behandelnden Wasser zerstäubt.

Eine Reinigung des Badewassers von den Schwebestoffen erfolgt durch die im Laufe des Tages zweimal durchgeführte Umwälzung und Filterung mittels eines etwa 10 cbm fassenden Sandfilters, dessen Reinigung wöchentlich erfolgt. Der Zufluß an Frischwasser aus einer auf dem Gelände der Anstalt erbohrten Wasserader, die auch in trockenen Sommern stets ergiebig ist, beträgt täglich etwa 35 cbm; eine Reinigung und vollständige Frischfüllung des Beckens wird zu Anfang einer jeden Woche vorgenommen.

Da nun, wie aus den Arbeiten von Lode [21] bekannt ist, mit einem Verbrauch von Chlor durch die Bindung an organische Substanz gerechnet werden muß, wird durch zweimalige tägliche Probeentnahme im Reagenzglasversuch die Anwesenheit wirksamen freien Chlors festgestellt. (Blaufärbung durch zugesetzte Jodzinkstärkelösung.) Die Chlorzufuhr kann somit jederzeit annähernd genau gemessen werden.

Zwecks Auswertung der Badewasseranalysen wurden nun die jeweils gefundenen Werte zunächst chronologisch, dann unter Berücksichtigung der Besucherzahl und schließlich des freien Chlorgehaltes kurvenmäßig dargestellt in der Reihenfolge: Abdampfrückstand, Glühverlust, Glührückstand, Chloride, Sulfate, Gesamtstickstoff, Phosphate, freies Chlor, pH-Konzentration und Keimzahl. Diese Aufstellung ergab je nach Verschiebung des Gesichtspunktes verschiedene Ergebnisse, so daß für die erwünschte Darstellung der biologischen und chemischen Vorgänge aus einem Vergleich zweier Analysen, unter Berücksichtigung der oben erwähnten Faktoren (Besucherzahl, Dauer der Badeperiode, Stärke der Chlorierung), sich einige verwertbare Gesichtspunkte feststellen ließen. Klar und eindeutig war das Verhältnis des freien Chlors zur Keimzahl, zu den Stickstoffwerten und zur pH-Konzentration bei annähernd gleicher Besucherzahl. Bei den Analysen, bei denen der freie Chlorgehalt gleich Null war, wurde ein Ansteigen der Keimzahl beobachtet; dem Anstieg des freien Chlorwertes entsprach regelmäßig ein Zurückgehen des Gesamtstickstoffes und der Keimzahl. Chloride und Sulfate dagegen nahmen zu mit zunehmender Besucherzahl, und zwar fast unabhängig von der Stärke der Chlorierung. Die übrigen Werte: Abdampfrückstand, Glühverlust, Glührückstand waren von den genannten Faktoren in gleicher Weise abhängig, das heißt, sie nahmen zu mit steigender Besucherzahl, unterlagen aber in erheblicher Weise der Chlorwirkung. Der Glühverlust war bei genügender Chlorierung niedriger, der Glührückstand, absolut und relativ genommen, dagegen höher; bei mangelhafter Chlorierung war das Verhältnis gerade umgekehrt.

Die pH-Konzentration veränderte sich bei zunehmender Verschmutzung im Sinne einer schwach alkalischen Reaktion ($> 7{,}00$), wogegen bei zunehmender Chlorierung, verbunden mit einer Abnahme des Glühverlustes und einem Anstieg des freien Chlors eine Zunahme des Säurewertes ($pH < 7{,}0$) gefunden wurde, so daß aus der pH-Konzentration allein schon ein Rückschluß auf die Zusammensetzung der Badewässer im allgemeinen gezogen werden kann, eine Tatsache, die ja auch u. a. bei der Beurteilung des Kläreffektes bei Filteranlagen Verwendung findet.

Die gefundenen, teilweise erheblichen Abweichungen von dieser scheinbaren Gesetzmäßigkeit im Verhalten der Einzelwerte

untereinander, die eine kurvenmäßige Darstellung nicht zweckmäßig erscheinen lassen, sind hinreichend erklärt dadurch, daß dieselben durch die verschiedenen genannten Faktoren verschieden beeinflußt werden, dann aber auch dadurch, daß diese Faktoren selbst (Chlorierung, Besucherzahl usw.) einem dauernden Wechsel unterliegen. Dagegen kann durch Vergleich der bei gleicher Besucherzahl und bekannter Zusammensetzung des Frischwassers gefundenen Werte auf eine Veränderung der anderen Faktoren z. B. Stärke der Chlorierung, im Verlauf einer Badeperiode geschlossen werden. Wenn nun auch die zur Zeit der Probeentnahme gefundenen Werte maßgebend sind für die Beurteilung eines Badewassers, so hebt doch die vergleichende Betrachtung aller Werte die Probeentnahme über den Wert einer Stichprobe hinaus, indem sie uns Einblick gibt in den chemischen Prozeß im Verlauf einer Badeperiode. Für die Anstellung einer Stichprobe würde ja schon die Berechnung des Gesamtstickstoffs und des freien Chlors, sodann die Feststellung der Keimzahl zur Beurteilung vollkommen ausreichen, jedoch nur ein Bild geben für die momentane Zusammensetzung des Badewassers in chemischer und bakteriologischer Beziehung. Bei der Auswertung der Badewasseranalysen darf also niemals ein einzelner Wert als Maßstab für eine eventuelle Verunreinigung angegeben werden, nur aus der vergleichenden Betrachtung aller Werte können bestimmte Schlüsse gezogen werden, ob die Chlorierung im Verlauf einer Badeperiode genügend war.

So braucht z. B. ein vorübergehendes Absinken des freien Chlors auf 0 nicht unmittelbar ein starkes Ansteigen der Keimzahl im Gefolge zu haben, da ja auch aus dem Umsatz von Chlor mit organischen Stoffen keimtötende Substanzen entstehen. So soll sich u. a. nach Rideal[24] mit NH_3 zunächst Chloramin (NH_2Cl) und später Hydrazin (NH_2-NH_2) bilden, welche beide energisch antiseptische Wirkung entfalten. Auch bei unseren Analysen ist der Einfluß der Chlorierung auf den Keimgehalt klar ersichtlich:

Eine am 18. und 19. März 1925 bei nicht chloriertem Badewasser vorgenommene fortlaufende Keimzählung ergab nach Frischfüllung des Schwimmbeckens um 8 Uhr früh 800 Keime im Kubikzentimeter (vergl. Analyse 1),

am 18. März 1925 nach einer Besucherzahl von
108 Personen um 12 Uhr 1500 Keime (Analyse 2)
126 „ „ 18 „ 2500 „ (Analyse 3)
am 19. März 1925 nach einer Besucherzahl von insgesamt
442 Personen um 8 Uhr 180 000 Keime (Analyse 4)
„ 12 „ 300 000 „ (Analyse 4)
„ 18 „ 400 000 „ (Analyse 4).

Nach Einsetzen der Chlorierung wurden am 15. April 1925 nach 14 tägiger Benutzung noch 4000 Keime im Kubikzentimeter gefunden, freies Chlor war nicht nachweisbar. (Analyse 5.)

Mangelnde Chlorierung führte nach einer vierwöchentlichen Benützung bei einer Besucherzahl von 7707 Personen zu einer Keimzahl von 55 000 im Kubikzentimeter. (Analyse 6.)

Am 15. Mai wurden nach einer Besucherzahl von 505 Personen und 0 mg fr. Cl. 2000 Keime (Analyse 7), am 12. Juni nach einer Besucherzahl von 7246 Personen und 1,73 fr. Cl. 0 Keime gezählt (Analyse 8).

Ein Ansteigen der Keimzahl wurde in der Folgezeit bei fehlendem freiem Chlor noch dreimal festgestellt: am 17. Dezember 1925 bei einer Besucherzahl von 1000 = 3500 Keime (Analyse 13), am 24. Februar 1926 bei einer Besucherzahl von 747 = 2800 Keime (Analyse 15), am 22. April 1926 bei einer Besucherzahl von 1000 = 7500 Keime (Analyse 17). Auffallend war, daß schon bei einem geringen Überschuß an freiem Chlor (es genügten 0,2—0,3 mg/l) die Keimzahl = 0 war.

Zum Vergleich mögen in diesem Zusammenhang einige Zahlen genannt werden, die gelegentlich einer Untersuchung im chlorierten Badewasser des Nürnberger Volksbades gefunden wurden. Dort fanden sich nach Weichardt und Ulsamer [25] in den Abendstunden des 11. Januar 1925 in den verschiedenen Hallen 36 400, 59 500 und 37 800 Keime im ccm Badewasser, am nächsten Morgen nach Chlorierung in der Nacht 8700, 15 500 und 13 190 Keime. Kolibazillen fanden sich noch in Halle 2. Die Zuleitung betrug angeblich 0,7 mg aktiven Chlors im Liter. Günstiger war das Verhältnis am 23. und 24. Februar 1925, wo einer Keimzahl am Abend des 23. von 82 100, 89 700 und 48 460 nach nächtlicher Chlorierung am nächsten Morgen eine solche von 896, 591 und 445 Keimen gegenüberstehen.

Die damals von Weichardt aufgestellte Forderung nach Chlorierung während des Tages, so daß ein dauernder Überschuß an freien Cl. vorhanden ist, wird hier in Freiburg schon seit drei Jahren berücksichtigt. Betriebsstörungen, wie sie z. B. in den noch verhältnismäßig neuen Anlagen

in verschiedenen Schwimmhallen Berlins beobachtet worden sind, wurden hier, soweit die vorgenommenen Untersuchungen erkennen lassen, nur vereinzelt beobachtet.

Es soll nun in folgendem auf die Bewertung des Permanganatverbrauchs und auf das Verhältnis von diesem zum Glühverlust näher eingegangen werden und die Vergleichsschwierigkeit beider Faktoren, auf die schon von anderer Seite aufmerksam gemacht worden ist, gezeigt werden. Zunächst können die Werte, die uns der Glühverlust gibt, nicht eindeutig verwendet werden, da es nicht möglich ist, die Verflüchtigung und Zersetzung anorganischer Stoffe, z. B. von Karbonaten, Nitraten, Chloriden usw. zu vermeiden. Dasselbe trifft auf die Werte des Permanganatverbrauches zu, da oxydierbare anorganische Stoffe (z. B. salpetrige Säure oder Eisenoxydul) gleichfalls einen Sauerstoffverbrauch bedingen, um in ihre höheren Oxydationsstufen (Salpetersäure, Eisenoxyd) übergeführt zu werden (Keiser[26]). Ein großer Teil der bei Nichtchlorierung suspendierten und im Sandfilter zurückbleibenden Stoffe kann bei der Chlorierung infolge Veränderung des kolloidalen Zustandes resp. durch Bildung monomolekularer Verbindungen das Filter leichter passieren und bei der Analyse in der Erhöhung des Permanganatverbrauches zum Ausdruck gelangen. Ferner wird durch die Chlorierung ein großer Teil unlöslicher organischer Stoffe zunächst in lösliche Chlorsubstitutionsprodukte übergeführt, die nunmehr bei weiterer Einwirkung des mit starker oxydativer Kraft ausgestatteten OCl' leicht zu anorganischen Endprodukten abgebaut werden, und somit das Gesamtbild des Permanganatverbrauches wesentlich beeinträchtigen.

Daß die verschiedenen Organsubstanzen nicht entsprechend ihren Mengenverhältnissen im Permanganatverbrauch zum Ausdruck gelangen, ist bekannt. So wird Harnstoff durch Kaliumpermanganat sehr wenig oxydiert, Kohlehydrate zeigen dagegen einen sehr hohen Oxydationswert. Hier gibt uns die sogenannte Chlorzahl, d. h. das durch Titration mit Natriumthiosulfat zu ermittelnde Chlorbindungsvermögen der organischen Substanzen genauere Werte, besonders wenn es sich um Eiweißzerfallsprodukte handelt. Die Untersuchungen über das Chlorbindungsvermögen zeigen uns ferner, daß bei zunehmender Verschmutzung des Wassers ein dauernder erheblicher Überschuß von freiem

Chlor vorhanden sein muß, damit gleichzeitig mit der Oxydation dieser organischen Substanzen das Chlor seine Wirksamkeit auf die Bakterien entfalten kann.

Die Ansicht von Keiser [26], dessen Untersuchungen über Oxydierbarkeit und Chlorzahl an gechlortem Elbwasser vorgenommen worden sind, daß geringe Mengen freien Chlors, wie sie dem Wasser zur Desinfektion zugesetzt werden, auf die Oxydierbarkeit und Chlorzahl keinen besonderen Einfluß hätten, trifft nur zu für Wässer mit gleichbleibendem Chlorgehalt, kann dagegen nicht auf unsere Verhältnisse bei chlorierten Badewässern übertragen werden, da hier die Chlorierung mit wechselnden Mengen freien Chlors durchgeführt werden muß. Da bei unseren Analysen nur die Werte des Permanganatverbrauchs, die unter sonst gleichen Verhältnissen vergleichbare Ergebnisse liefern, zur Verfügung stehen, mögen diese zum Vergleich mit den im Glühverlust und Stickstoffgehalt ausgedrückten Werten an organischer Substanz herangezogen werden.

Was den Einfluß der Außentemperatur auf den Entkeimungseffekt anbelangt, so sei hier gegenüber den Bedenken von anderer Seite auf die Untersuchungen von Hilgers und Tietz [27] hingewiesen, die einen Einfluß der Temperatur bei Sandfiltern für die Versuchsbedingungen in der Praxis vernachlässigen zu dürfen glauben. Die Beobachtung, daß die Wirksamkeit von Sandfiltration in der kalten Jahreszeit zurückgeht und durch erhöhten Chlorzusatz ausgeglichen werden muß, trifft nur auf die biologische Filtrierung zu, da hier die Filterorganismen nicht mehr imstande sind, die organischen Substanzen soweit abzubauen, wie bei höherer Temperatur, sei es daß die auf und über der Sandschicht befindlichen bakterienvernichtenden Protozoen abnehmen, sei es, daß durch die Kälte eine Schrumpfung der um jedes Sandkörnchen sich bildenden kolloidalen absorbierenden Schleimschicht stattfindet.

Unter Zugrundelegung der erwähnten Gesichtspunkte erklären sich manche auf den ersten Blick vielleicht nicht verständlichen Ergebnisse einzelner Wasseranalysen.

Um zunächst die Einwirkung des freien Chlors auf die im Glühverlust und organischen Stickstoff berechneten organischen Substanzen zu zeigen, mögen folgende Vergleichszahlen genannt werden:

(Siehe nebenstehende Tabelle)

Ohne weiteres ersichtlich ist die Zunahme des Glühverlusts von 6,0 mg bei Frischfüllung auf 19,0 mg bei einer Besucherzahl von 442 Personen, bei 505 (nach Einsetzen der Chlorierung, aber fehlendem freien Chlor) auf 20,0 mg, ebenso die Zunahme des Gesamtstickstoffes von 1,86 auf 3,68 mg. Auch der Permanganatverbrauch steigt von 3,6 auf 6,8 mg.

Pers.-Zahl	Glührückstand	Glühverlust	freier Chlor	Gesamtstickstoff (N = 14
		Frischwasser:		
—	47,0	6,0	0	1,86
		bei nicht chloriertem Wasser:		
442	52,0	19,0	0	1,12
		nach Einsetzen der Chlorierung:		
505	57,0	20,0	0	3,68 (Anal. 7)
512	62,8	36,0	1,09	0,84 („ 18)
522	65,0	25,2	0,68	0,84 („ 21)
747	60,0	30,4	0	1,68 („ 15)
810	62,0	44,0	0,24	2,80 („ 19)
870	57,0	22,0	0,52	0,84 („ 23)
895	67,4	21,6	2,13	0,47 („ 25)

Bei Analyse 18 (Personenzahl 512) sind trotz hohen freien Chlorgehalts (1,09 mg) die Zahlen für den Glühverlust sowie den Glührückstand erheblich höher, nämlich 36,0 und 62,8 mg, während die Werte für den Gesamtstickstoff gesunken sind (von 3,68 bei Analyse 7 auf 0,84 bei Analyse 18). Es läßt sich hier trotz der Menge des aktiven Chlors eine Einwirkung auf die organische Substanz im Sinne einer Oxydation zu anorganischer Substanz zunächst nur in der Zunahme des Glührückstandes erkennen (von 47,0 bei Frischwasser auf 62,8 mg), dagegen muß die Abnahme des Gesamtstickstoffes auf 0,84 mg (gegenüber 3,68 mg in Analyse 7) auf das Konto der stärkeren Chloreinwirkung gesetzt werden. Die Oxydationswirkung zeigt sich eindeutig in Analyse 21, 15, 23 und 25, wo trotz zunehmender Besucherzahl die organischen Substanzen (ausgedrückt im Glühverlust) keine nennenswerte Steigerung aufweisen, während die anorganischen Werte (ausgedrückt im Glührückstand) erheblich zugenommen haben. Am besten zeigt sich dies bei Analyse 23 und 25, wo einem Glühverlust von 22,0, bezw. 21,6 ein Glührückstand von 57,0, bezw. 67,4 gegenübersteht. Die Erklärung gibt der hohe freie Cl-Wert von 0,52, resp. 2,13 mg, dem ein Gesamtstickstoff von nur 0,84 und 0,47 mg entspricht. Auffallender noch wird dies Ergebnis, wenn man daneben die Zahlen

der Analyse 19 vergleicht, bei welcher einem Glühverlust von 44,0 mg (21,6 mg bei Analyse 25) ein Gesamstickstoffgehalt von 2,80 mg (0,47 bei Analyse 25) gleichkommt. Einen interessanten Vergleich bieten auch die Analysen 19, 20 und 25:

Glührückstand	Glühverlust	freies Chlor	Gesamtstickstoff
62,0	44,0	0,24	2,80
67,0	41,6	0,24	0,78

dagegen:

67,4	21,6!!	2,13!	0,47!.

Bei Analyse 20 wird der erhöhte Chlorierungseffekt, der im freien Cl nicht zum Ausdruck kommt, in der Abnahme des Stickstoffes und Glühverlustes, in der Zunahme des Glührückstandes bemerkbar. Die Zunahme des Permanganatverbrauchs (8,1 mg) erklärt sich durch den Aufschließungseffekt des Chlors auf die organische Substanz. Erheblich stärker hat die oxydierende Kraft des Chlors, bezw. der unterchlorigen Säure (HOCl') auf den Gesamtstickstoff eingewirkt. Die erwähnte Abbauwirkung des Chlors auf organische Substanz kommt offenbar in der Analyse nur bei starker und lang dauernder Einwirkung zur Geltung, während eine solche auf den organischen Stickstoff viel rascher eintritt bei noch unvermindertem Glühverlust, während umgekehrt ein Nachlassen der Chlorierung ein sofortiges Ansteigen des N-Wertes zur Folge hat. So erklärt es sich, daß bei Analyse 13 auf 62,0 mg Glührückstand nur 12,4 mg Glühverlust kommen; der Stickstoffgehalt jedoch infolge Abnahme des freien Cl auf 3,3 mg ansteigen konnte. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Analyse 14 und 17: einem Glührückstand von 54,4 bezw. 56,4 mg stehen hier 20,0 bezw. 24,4 mg Glühverlust gegenüber. Der Stickstoffgehalt betrug 1,62 bezw. 1,96 mg bei einem freien Chlorgehalt von 0,61 bezw. 0 mg. Hier war die Keimzahl bei fehlendem freien Chlor auf 7500 im ccm gestiegen.

Gute Vergleichsmöglichkeiten bieten auch die Werte bei den hohen Besuchsziffern. Eindeutig kommt der Abbau organischer Substanz durch die Chlorierung bei Analyse 24 (Personenzahl 2500) zum Ausdruck:

Glührückstand	Glühverlust	freies Chlor	Gesamtstickstoff
87,2	21,6!	0,79	1,68

dagegen in Analyse 12:

59,6	50,8!	0,48	1,90.

Ebenso tritt in Analyse 9 und 10 die Verunreinigung des Wassers infolge der hohen Besucherzahl (5980 Personen) deutlich in Erscheinung. Trotz starker Chlorierung von 2,62 und 0,97 mg fr. Cl ergibt sich ein Glühverlust von 60,0 bezw. 60,4 mg; immerhin geht die intensive Oxydationswirkung aus dem hohen Glührückstand von 80,8! bezw. 86,0! mg hervor. Der Anstieg der Gesamtchloride auf 31,3 bezw. 31,0 mg zeigt ebenso klar den Anstieg der anorganischen Substanzen, während der Stickstoffgehalt von 3,58 bezw. 4,76 mg sich in niedrigen Grenzen bewegt.

Auch Analyse 5 und 11 geben übereinstimmende Resultate:

Glührückstand	Glühverlust	Stickstoff	Permang.-Verbrauch
68,0	37,5	4,48	10,4
56,0	28,8	4,42	8,72.

Das Fehlen von aktivem Chlor erklärt den Anstieg der Stickstoffwerte und des Permanganatverbrauchs. Bei Analyse 6 und 8 erscheint die Chlorierung nicht mehr ausreichend:

	Glührückstand	Glühverlust	Ges. Chloride	freies Chlor	Gesamtstickstoff
B. Z. 7707	71,0	55,0	26,0	1,73	9,90! (An. 6)
B. Z. 7246	66,0	60,0	40,0!	0	5,94 (An. 8)

Bei Besucherzahl 7707 hat das Chlor auf die organische Substanz stärker oxydierend gewirkt als bei 7246; doch macht sich die Chlorierung bei 7246 (bei 1,73 mg fr. Cl) in der hohen Zahl der Gesamtchloride und in der niedrigen Stickstoffzahl bemerkbar. Bei Besucherzahl 7707 hatte das Nachlassen der Chlorierung ein Ansteigen der Stickstoffzahl auf 9,90 mg zur Folge.

Günstige Verhältnisse zeigen auch die Analysen im Jahre 1927. Auch hier geht die hohe Oxydationskraft aus dem hohen Glührückstand bei niedrigem Glühverlust hervor; die Stickstoffwerte hielten sich durchweg in niedrigen Grenzen, ohne daß die Werte für das aktive Chlor eine Steigerung erfahren hätten. Deutlich zeigt sich das bei Analyse 26, 27, 29, 31, 32 und 33:

	Glührückstand	Glühverlust	freies Chlor	Gesamtstickstoff
Analyse 26.	58,0	14,6	0,13	1,12
„ 27.	66,4	20,0	0,27	1,23
„ 29.	77,6	27,8	0,66	0,64
„ 31.	56,2	28,0	0,66	1,12
„ 32.	56,2	21,0	0,86	0,28
„ 33.	66,2	28,4	0,25	0,42.

Es hat sich also ganz allgemein gezeigt, daß bei Beginn der Chlorierung, wie oben schon ausgeführt, die Erhöhung des Permanganatverbrauchs auf den Reaktionsmechanismus der Oxydation zurückzuführen ist und deshalb nur beschränkt Bewertung finden kann, daß ferner durch die Chlorierung zunächst der organische Stickstoff angegriffen wird, während die Gesamtmenge der organischen Stoffe erst im weiteren Verlauf der Chlorierung einer chemischen Veränderung unterliegt.

Hohe Stickstoffwerte, die in einer Reihe von Analysen des Badewassers gefunden wurden und mit diesem Abbau der organischen Gesamtstoffe schlecht in Einklang zu stehen scheinen, erklären sich aus einem zeitweilig verstärkten Verbrauch freien Chlors und Bindung durch die Organsubstanzen zur Zeit der Probeentnahme, d. h. durch eine Verschmutzung des Badewassers durch Harn, Schweiß usw. bei nicht mehr genügender Chlorzufuhr. Diese Stickstoffwerte können in der Analyse im Glühverlust schon deshalb kaum zum Ausdruck gelangen, weil z. B. Ammoniak schon beim Eindampfen als solches entweichen kann, während die gröberen organischen Verunreinigungen (Pflanzenfasern usw.), da sie vom Chlor noch nicht genügend angegriffen sind, lediglich als Schwebestoffe zur Geltung kommen, so daß sie im Filtrat nicht errechnet werden. Dem intensiven Abbau des organischen Stickstoffes durch freies Cl. steht ein ebenso rascher Anstieg gegenüber.

Finden wir umgekehrt trotz erheblichen Überschusses an freiem Cl. einen hohen Glühverlust bei niedrigem Stickstoffwert, so kann die zur Zeit der Probeentnahme gefundene Erhöhung des freien Cl.-Wertes erst von kurzer Dauer sein, so daß sie zwar genügt, um den Organstickstoff herabzusetzen, dagegen nicht, um eine eingreifende Umsetzung organischer Stoffe in anorganische zu bewirken.

Diese chemische Umsetzung kann auch nicht allein der Sinn einer guten Chlorierung sein, denn diese ist lediglich dazu berufen, auf das Wachstum der Bakterien hemmend einzuwirken unter Bindung der organischen Substanz, wobei also Angriff auf dieselbe nicht gleichgesetzt werden darf mit chemischer Umsetzung. Dieser Umsetzungsprozeß wird natürlich dauernd namentlich in der Nacht, bei Ausbleiben neuer Verschmutzung, sich vollziehen, solange noch ein Rest von freiem Cl. vorhanden ist. Da nun

der Angriff auf die organische Substanz Gewähr bietet für die Herabsetzung der Keimzahl, so kann man die Güte einer Chlorierung aus dem Verhältnis von Glühverlust und Glührückstand im Sinne einer Vermehrung des letzteren entnehmen. Man darf dabei aber nicht vergessen, daß bei starker Verschmutzung, d. h. hoher Besucherzahl, zu einer chemischen Umsetzung der organischen Stoffe eine genügend lange und intensive Chloreinwirkung notwendig ist.

Die Zuführung freien Chlors darf zu diesem Zweck jedoch nie so sehr gesteigert werden, daß eine Belästigung und eine gesundheitliche Gefährdung der Badenden eintritt. Werte von 3 mg/l, wie sie allerdings nur vereinzelt gefunden wurden, sind entschieden zu hoch und verleiden den Besuch der Badeanstalt. Diesem leicht eintretenden Mißstand könnte durch einen Chloranzeige-Apparat nach Olszewski [28], der durch Blau-Grünfärbung (Benzidinreaktion) dem Betriebspersonal anzeigt, ob zu viel oder zu wenig Chlor zugegeben wird, abgeholfen werden. Olszewskis Methode gestattet z. B. noch 0,02 bis 0,04 mg/l nachzuweisen; die erforderliche Farbintensität würde sich aus dem Vergleich mit der bakteriologischen Untersuchung durch die Erfahrung feststellen lassen.

Zusammenfassend wird man also unter Berücksichtigung obiger Faktoren bei einer längeren Badeperiode für die Beurteilung des Chlorierungseffektes das Verhältnis von Glührückstand und Glühverlust mit heranziehen können, im allgemeinen jedoch, besonders zu Zeiten des Badehochbetriebes, die Herabsetzung der organischen Substanz, vornehmlich aber die des Organstickstoffes, als Kennzeichen einer genügenden Chlorierung ansehen müssen.

Zur Feststellung der Verschmutzung eines Badewassers überhaupt könnte bei Zuführung kleinster, bakteriologisch noch wirksamer Chlormengen unter Berücksichtigung der eingangs angeführten Fehlerquellen das Permanganatverfahren nach Kubel und Tiemann Anwendung finden, wenn es sich nicht in der Hauptsache um eine Verschmutzung durch Eiweißabbauprodukte handelt. Solchermaßen verunreinigte Wässer werden besser gekennzeichnet durch die sogenannte Chlorkapazität nach Elmanowitsch und Zalewski [29] (ermittelt durch zehnminutenlanges Kochen der Wasserprobe mit einer Chlorkalklösung); dieses von Froboese [30]) nachgeprüfte und vereinfachte Verfahren (Chlorzahlbestimmung)

wird auch von neueren Autoren (Olszewski [31], Keiser [26]) nach umfangreichen Versuchen auch an chlorierten Wässern zur Ergänzung des Permanganatverfahrens empfohlen. Ein Vergleich beider Verfahren wird gerade über die so wichtige Frage der Verunreinigung durch menschliche und tierische Ausscheidungen (Eiweißzerfallsprodukte) in Bachläufen, Badewässern und künstlich verunreinigten Trinkwässern Klarheit schaffen. Diese wird in einer Erhöhung des Chlorbindungsvermögens gegenüber dem Permanganatverbrauch zum Ausdruck kommen. Gerade hierbei muß jedoch neben den chemischen Faktoren auch die bakteriologische Untersuchung mit berücksichtigt werden.

Die Bedeutung, welche dem Sandfilter bei dem Klärungsprozeß chlorierter Wässer bezüglich seiner mechanischen, biologischen und chemischen Wirkung zukommt, ist wohl noch nicht genügend geklärt. Wie aus den Untersuchungen Keisers [26] über die Hamburger Wasserfilter hervorgeht, besteht der Vorteil der Chlorierung in der Erhöhung des Filterdrucks und in einer erheblichen Verlängerung der Laufzeit. Die Wirkung kann man mit der einer Schnellfiltration mit vorheriger Ausflockung durch chemische Zusätze (Aluminiumsulfate) vergleichen. Auch in hiesiger Badeanstalt wird der größte Teil der absorbierten und ausgeflockten Substanzen in einem Absitztrichter über dem Sandfilter festgehalten, der Rest bleibt als Schlammschicht auf der Oberfläche des Sandfilters liegen, so daß eine häufige Reinigung gut ermöglicht wird. Durch die Chlorierung wird auch die Filtrationswirkung der sogenannten Filterhaut (d. h. der um jedes einzelne Sandkorn sich bildenden Hülle aus Protozoen [Algen und Diatomeen]) verbessert, vielleicht durch Vernichtung der Schleimschicht, welche sich um die Diatomeen usw. bildet, so daß diese als poröser Schlamm auf dem Filterkörper lagert, ohne die Filterwirkung zu stören.

Bei der Zumessung des Chlorgases, dessen Menge an anderen Orten ein Vielfaches der hier benötigten beträgt, können wir die Erfahrungen von Gersbach [22] am Frankfurter Hallenschwimmbad im allgemeinen bestätigen. Dieses wurde in 10 Monaten von rund 150 000 Badenden benutzt, in welcher Zeit etwa monatlich eine Erneuerung durch allmähliche Frischwasserzufuhr vorgenommen wurde. Die Chlorgaszuführung (direktes Verfahren) betrug 0,3 mg/l. Die Umwälzung durch das Filter erfolgte zweimal am Tage. Die bakteriologische Untersuchung, Koliprobe und Indolverfahren, gab trotz dauernder Verschmutzung des Wassers (infolge der hohen Besucherzahl) hygienisch einwandfreie Resultate. Allerdings hatte sich am

Ende dieser Badeperiode ein Algenrasen am Bassinboden gebildet, der bei stärkerer Chlorierung sich wohl hätte vermeiden lassen. Der Befund von Pyocyaneus, ein Indoltiter von 100 000 in dem nach Entleerung des Bassins zurückbleibenden Schmutzwasser beweist jedoch, daß eine öftere Reinigung und Frischfüllung des Beckens vorgenommen werden muß, wenn nicht die Gefahr einer Infektion durch die im Schmutzwasser befindlichen Erreger eintreten soll. Auch das Ansteigen der Chloride von 7 mg/l auf 22 mg/l, der Salpetersäure von 4 mg/l auf 20 mg/l deutet auf eine Verunreinigung des Wassers hin, wie auch wir sie hier in Freiburg in den langen (vierwöchigen) Badeperioden zu Anfang des Betriebs trotz Chlorierung gefunden haben.

Ein häufiger Frischwechsel und wöchentliche Reinigung des Badebeckens muß ebenso verlangt werden wie eine genügende Chlorierung.

Um nun die bei den Analysen der Badewässer gefundenen chemischen Verhältnisse auf eine experimentelle Grundlage zu stellen, wurde an einer bekannten Menge organischen Materials die Chlorierung angewandt, und die dabei zutage tretenden Umsetzungen genau beobachtet und errechnet. Es ergab sich dabei, daß bei Chlorierung einer Aufschwemmung von 0,100 g Casein mit 0,500 g Caporit (Bayer) der Permanganatverbrauch auf das 4- bis 5 fache stieg, und zwar von 9,26 mg im unchlorierten Wasser auf 47,8 mg im chlorierten Wasser. Erst nach 24 Stunden konnte ein Rückgang des Permanganatverbrauchs festgestellt werden, und zwar auf 40,1 mg im Liter; der Abbau der organischen Substanz durch die weitere Einwirkung des Hypochloritions kam also jetzt erst zur Geltung. Nach einer zweiten Chlorierung mit einer entsprechenden Menge Caporit war der Permanganatverbrauch binnen kurzem auf 5,6 mg zurückgegangen und war nach weiteren 24 Stunden gleich Null. Das ursprünglich teils gelöste, teils ungelöste Casein war demnach durch den Chlorierungsprozeß vollkommen zerstört, ein Vorgang, wie er auch für andere organische Substanzen in einer früheren Arbeit von E. Remy [31] dargelegt worden ist.

Der gleiche Versuch wie bei Casein wurde bei Harnstoff durchgeführt: 1000 mg Caporit wirkten in einem Liter destillierten Wassers auf 100 mg Harnstoff ein. Dabei stieg der Permanganatverbrauch unmittelbar nach der Chlorierung von 3,92 mg auf 5,11 mg, hielt sich auf dieser Höhe etwa 48 Stunden (4,52), um dann nach einer zweiten gleich starken Chlorierung rasch

auf 0 abzusinken. Hier gab der Permanganatverbrauch wie schon weiter oben ausgeführt worden ist, nur einen Bruchteil der organischen Substanz wieder; doch kam auch hier die Oxydation der organischen Substanz durch die Chlorierung zum Ausdruck.

In einem weiteren Versuch, bei welchem die Chlorierung mit kleineren, den natürlichen Verhältnissen angepaßten Mengen von Caporit ausgeführt wurde, konnte der Abbau der organischen Substanz an Casein und Harnstoff gezeigt werden. Der langsameren chemischen Umsetzung entsprach ein langsames Abfallen des Permanganatverbrauchs. Deutlich zeigte sich aber auch bei diesem Versuch der Wert einer kräftigen mechanischen Vermengung des Chlorpräparates mit dem Wasser.

Auffallend war das hohe Chlorbindungsvermögen des Harnstoffs, so daß bei den angewandten Mengen schon wenige Stunden nach der Chlorierung freies Chlor nur noch in Bruchteilen nachweisbar war. Ferner ließ sich im Verlauf der Chlorierung eine Abnahme des Chlorbindungsvermögens feststellen, was ja aus der Verminderung der organischen Substanz ohne weiteres erklärlich ist.

Sodann wurde der organisch gebundene Stickstoff von 100 mg Casein bestimmt und mit 12,42 mg gefunden. Durch die Chlorierung wurden 7,056 mg in anorganischen Stickstoff umgewandelt (der Stickstoff wurde nach dem Ulsch'schen Verfahren als NO_3' errechnet); von unverändertem organischem Stickstoff war noch 2,99 mg vorhanden. Während der Chlorierungsperiode war der Abbau des organischen Stickstoffs am zweiten und dritten Tage durch eine Reaktion auf salpetrige Säure (NO_2') und Salpetersäure (NO_3') im chlorierten Wasser deutlich nachweisbar; dagegen konnte die Umsetzung zu Ammoniak nicht nachgewiesen werden, sämtliche Proben mit Nesslers Reagens blieben negativ.

Nach der Berechnung auf Grund des experimentellen Befundes wird somit nur ein Teil des organisch gebundenen Stickstoffs in anorganische Form übergeführt, ein anderer Teil geht als elementarer Stickstoff verloren.

Unter Wahrung der oben angegebenen Versuchsanordnung wurde ebenso bei Harnstoff der Stickstoffgehalt vor und nach einer Chlorierung im Experiment errechnet. Es wurden vor Chlorierung in 502 mg Urea 23,1 mg organischer Stickstoff gefunden, was dem Prozentgehalt des Harnstoffs an organischem Stickstoff

mit 46,6 Prozent ziemlich genau entspricht. Nach der Chlorierung wurden noch 2,57 mg als organischer Stickstoff gefunden, 19,03 als anorganischer (NO_3') Stickstoff. Demnach waren 1,50 mg Stickstoff in Verlust geraten.

Durch diese Untersuchungen sind die in den Badewasseranalysen zutage tretenden Umsetzungen der organischen Substanzen experimentell nachgeprüft und bestätigt worden.

Indem der Chlorierungseffekt bei Verschmutzung durch hochmolekulare Eiweißstoffe und Eiweißabbauprodukte (Harnstoff) getrennt untersucht wurde, konnte auch der Wert des Permanganatverfahrens für die Beurteilung der Verunreinigung durch die verschiedenen organischen Stoffe einer Prüfung unterzogen werden. Dabei hat sich gezeigt, daß der Aufschließungseffekt des Chlors zunächst eine Erhöhung des Permanganatverbrauchs bedingt, und daß erst im weiteren Verlauf einer Chlorierung durch die oxydative Kraft der unterchlorigen Säure bei Caporit, bezw. des durch Chlorgas im Wasser frei gewordenen Sauerstoffs die Organsubstanz oxydiert wird und der Permanganatverbrauch sich langsam verringert; der Nullpunkt wird erreicht, wenn alle Organsubstanz oxydiert ist.

Die Verschmutzung durch Eiweißabbauprodukte wird (wie die Versuche mit Harnstoff zeigen), im Permanganatverbrauch ungenügend gekennzeichnet. Der Oxydationsvorgang nimmt hier einen wesentlich langsameren Verlauf; vielleicht findet die verzögerte oxydative Wirkung des Chlors (ausgedrückt im Permanganatverbrauch) ihre Erklärung in dem hohen Chlorbindungsvermögen der Eiweißabbauprodukte (Harnstoff). Auch hier konnte jedoch die fortschreitende Oxydation des organischen Stickstoffs über salpetrige Säure zu Salpetersäure im Reagenzversuch dargestellt werden. Das Ende der Oxydation kam im Absinken des Permanganatverbrauchs zum Ausdruck.

Das hohe Chlorbindungsvermögen der Eiweißabbauprodukte gibt Anlaß, dasselbe auch zur Beurteilung von Verschmutzung bei Badewässern in Zukunft analytisch zu verwerten, ein Verfahren, das von anderen Autoren zur Einführung in der Praxis empfohlen ist. Die Bestimmung des Chlorbindungsvermögens ergänzt in wertvoller Weise das bei wechselnder Chlorierung allein ungenügende Permanganatverfahren und kann bei der Beurteilung anderer Wasserproben, z. B. von Trinkwässern, deren Verschmut-

zung durch tierische und menschliche Ausscheidungsstoffe in Frage steht, mit herangezogen werden.

Bezüglich der Auswertung der Badewasseranalysen kann zusammenfassend gesagt werden, daß der Chlorierungseffekt den besten Ausdruck findet in dem wechselnden Verhältnis von Glühverlust und Glührückstand als Maßstab für den Abbau organischer Substanz im Verlauf einer Badeperiode. Die Menge des Gesamtstickstoff und die des freien Chlors (stehen in umgekehrtem Verhältnis zueinander und) bilden einen Maßstab für den jeweiligen Stand einer Chlorierung zur Zeit der Probeentnahme, genügen jedoch nicht für die Beurteilung einer Chlorierung im Verlauf einer Badeperiode.

Unter Beobachtung all dieser Gesichtspunkte kann als praktisches Resultat der Untersuchungen die Forderung erhoben werden, daß die Chlorierung dem jeweiligen Grad der Verschmutzung von Badewässern (Besucherzahl) entsprechend bemessen wird. Es muß ein genügender Überschuß freien Chlors vorhanden sein, damit ein dauernder Angriff auf die organische Substanz und damit auch auf die Bakterien durch den frei werdenden Sauerstoff stattfindet. Ein Überschuß an freiem Chlor kann bei hohen Besuchsziffern und dem damit verbundenen Anstieg der organischen Substanz (infolge des starken Chlorbindungsvermögens der Eiweißabbauprodukte) nur durch eine zeitweise erhebliche Chlorierung gewährleistet werden. Da hierbei jedoch unter Umständen eine starke Belästigung der Badenden durch den Chlorgeruch eintreten kann, so muß, wenngleich gesundheitliche Schädigungen erheblicher Art nicht beobachtet worden sind, versucht werden, diesem Übelstand durch andere Maßnahmen abzuhelfen. Dies kann namentlich geschehen durch häufige Frischfüllung und Umwälzung des Wassers über die Filteranlage, wo durch die in der Hauptsache mechanische Reinigung eine Abnahme der Schwebestoffe und damit auch des Chlorbindungsvermögens eintritt. Diesem Verlangen wird im Freiburger Marienbad schon seit Jahren Rechnung getragen, so daß auf der einen Seite die Keimzahl fast ausnahmslos gleich Null befunden wurde, andererseits aber durch vorsichtige Bemessung des Chlorzusatzes eine Belästigung der Badenden durch freies Chlorgas erheblich vermindert werden konnte.

Nach wie vor besteht jedoch die Forderung Weichardts[25]

zu Recht, ein für jede Anlage gesondert zu bestimmendes Optimum der Chlorierung herauszufinden, bei dem die physikalische, chemische und biologische Beeinflussung zu einem größtmöglichen Reinigungsgrad führt. Dieser Forderung kann nur durch fortlaufende Beobachtung seitens eines chemisch und biologisch gründlich vorgebildeten Hygienikers entsprochen werden.

Am Schluß der Arbeit möchte ich nicht verfehlen, Herrn Geh. Rat Professor Dr. Uhlenhuth für die Anregung zur Arbeit sowie Herrn Dr. Remy, Abteilungsvorstand der chemischen Abteilung, für die Überlassung der Analysen und für die Unterstützung beim experimentellen Teil der Arbeit meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Nummer der Analyse:	1	2	3	4	5	6	7	8
Datum:	Frischwasser 18. 3. 25	Badewasser 18. 3. 25 entn. 12½ Uhr	Badewasser 18. 3. 25 entn. 18 Uhr	Badewasser 19. 3. 25 entn. 18 Uhr	n. 14tägiger Chlorierung 15. 4. 25	n. 28tägiger Chlorierung 13. 5. 25 Bes.-Z.: 7707	n. 2tägiger Chlorierung 15. 5. 25 Bes.-Z.: 505	12. 6. 25 Bes.-Z.: 7246
Reaktion	neutral	neutral	neutral	neutral	neutral	neutral	neutral	neutral
Ammoniumsalze (NH_4')	0	0	0	0	+	+	+	+
Salpetrigsaure Salze (NO_2')	0	0	0	0	+	0	0	0
Salpetersaure Salze (NO_3')	0	0	0	0	0	0	0	0
Wasserstoffionenkonzentration (pH)	—	—	—	—	—	7,56	7,78	7,00
1 Liter Wasser enthält Milligramme:								
Abdampfrückstand:	63,5	69,0	65,5	71,5	100,5	126,0	77,5	126,4
Glühverlust:	6,0	13,0	13,5	19,5	37,5	55,0	20,0	60,0
Glührückstand:	57,5	56,0	52,0	52,0	63,0	71,0	57,5	66,4
Chloride (CL')	8,0	8,0	8,0	8,0	15,0	26,0	12,0	47,2
Aktives Chlor	0	0	0	0	0	0	0	1,73
Sulfate (SO_4')	12,75	12,96	15,93	15,43	15,0	7,19	6,78	5,92
Phosphate (PO_4''')	—	—	—	—	—	—	—	—
Permanganatverbrauch:	3,63	5,05	3,57	5,05	10,43	9,48	7,90	15,04
Gesamtstickstoff (N-14)	1,68	1,12	1,12	1,12	4,48	9,91	3,86	2,75
Eisen (Fe'')	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	1,0	Spuren	Spuren	0,1
Keimzahl (nach 72 Stunden) pro ccm:	800	1500	2500	morgens: 180 000 abends: 400 000	4000	55 000	2000	0
Koliprobe:	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ

Nummer der Analyse:	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Datum:	4. 8. 25 Bes.-Z.: 7000	17. 9. 25 Bes.-Z.: 5980	12. 10. 25 Bes.-Z.: 2510	21. 11. 25 Bes.-Z.: 2000	17. 12. 25 Bes.-Z.: 1000	22. 1. 26 Bes.-Z.: 1096	14. 2. 26 Bes.-Z.: 747	26. 3. 26 Bes.-Z.: —	22. 3. 26
Reaktion	neutral	neutral	neutral	neutral	neutral	neutral	neutral	schw. sauer	neutral
Ammoniumsalze (NH_4')	+	+	+	+	+	+	+	0	+
Salpetrigsaure Salze (NO_2')	0	0	0	0	0	0	+	0	0
Salpetersaure Salze (NO_3')	0	0	0	schwach +	schwach +	+	+	+	+
Wasserstoffionenkonzentration (pH)	6,72	6,42	7,14	6,72	6,95	6,95	6,79	6,54	6,99
1 Liter Wasser enthält Milligramme:									
Abdampfrückstand:	146,4	140,8	94,8	110,4	74,4	74,4	90,4	94,8	80,8
Glühverlust:	60,4	60,0	28,8	50,8	12,4	20,0	30,4	38,0	24,4
Glührückstand:	86,0	80,8	66,0	59,6	62,0	54,4	60,0	56,8	56,4
Chloride (CL')	31,0	34,0	22,0	25,0	11,0	16,0	14,0	19,0	13,0
Aktives Chlor	0,97	2,621	0	0,48	0	0,61	0	0,48	0
Sulfate (SO_4')	6,91	4,94	8,88	12,17	11,85	11,03	10,69	12,84	12,67
Phosphate (PO_4''')	—	—	—	2,9	2,05	2,04	1,36	0,85	0,34
Permanganatverbrauch:	15,6	14,5	8,72	4,23	8,78	11,03	4,45	5,81	7,08
Gesamtstickstoff (N-14)	4,76	3,58	4,42	1,90	3,30	1,62	1,68	0,78	1,96
Eisen (Fe'')	1,0	0,8	0,8	0,2	0,6	0,8	Spuren	Spuren	0,1
Keimzahl (nach 72 Stunden) pro ccm:	0	0	0	0	3500	0	2800	0	7500
Koliprobe:	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ

Nummer der Analyse:	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Datum:	27. 5. 26	17. 6. 26 Bes.-Z.: 810	9. 7. 26 Bes.-Z.: 1017	5. 8. 26 Bes.-Z.: 521	16. 9. 26	17. 10. 26 Bes.-Z.: 870	20. 11. 26 Bes.-Z.: 2500	10. 12. 26 Bes.-Z.: 895	25. 1. 27
Reaktion	neutral	neutral	neutral	schw. sauer	neutral	neutral	schw. sauer	schw. sauer	neutral
Ammoniumsalze (NH_4')	+	0	schw.+	Spuren	0	0	+	0	0
Salpetrigsaure Salze (NO_2')	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Salpetersaure Salze (NO_3')	+	+	+	0	+	+	+	+	schw.+
Wasserstoffionenkonzentration (pH)	6,99	6,99	6,85	6,75	6,99	7,03	6,24	6,54	6.72
1 Liter Wasser enthält Milligramme:									
Abdampfrückstand:	98,8	106,0	108,8	90,0	92,8	97,0	108,8	89,0	72,6
Glühverlust:	36,0	44,0	41,6	25,2	32,0	22,0	21,6	21,6	14,6
Glührückstand:	62,8	62,0	67,2	64,8	60,8	57,0	87,2	67,4	58,0
Chloride (CL')	16,0	16,0	18,0	15,0	15,0	13,0	25,0	16,0	12,0
Aktives Chlor	1,09	0,24	0,24	0,66	0,5	0,52	0,79	2,13	0,13
Sulfate (SO_4')	11,35	16,62	12,83	10,36	11,19	9,79	10,12	6,58	12,09
Phosphate (PO_4''')	1,87	0,34	0,34	Spuren	2,05	0,51	0,34	0,51	0,68
Permanganatverbrauch:	5,06	5,68	8,12	7,52	8,06	7,27	5,37	3,79	3,63
Gesamtstickstoff (N-14)	0,84	2,8	0,78	—	0,56	0,84	1,68	0,47	1,12
Eisen (Fe'')	Spuren	0,36	0,39	Spuren	0,2	0,15	0,12	0,14	0,14
Keimzahl (nach 72 Stunden) pro ccm:	0	0	0	0	0	0	0	0	370
Koliprobe:	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ

Nummer der Analyse:	27	28	29	30	31	32	33	34	35
Datum:	12. 2. 27	11. 3. 27	11. 4. 27	7. 5. 27	10. 6. 27	1. 7. 27	26. 8. 27	23. 9. 27	14. 10. 27
Reaktion	neutral	neutral	schw. sauer	schw. sauer	schw. sauer	neutral	neutral	neutral	sehr schwach sauer
Ammoniumsalze (NH_4')	+	+	0	0	0	0	0	schwach +	0
Salpetrigsaure Salze (NO_2')	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Salpetersaure Salze (NO_3')	+	0	schwach +	schwach +	0	0	0	0	sehr schw. +
Wasserstoffionenkonzentration (pH)	6,47	6,68	6,61	—	6,99	7,04	7,22	7,31	6,91
1 Liter Wasser enthält Milligramme:									
Abdampfrückstand:	86,4	105,2	105,4	101,2	84,2	77,2	94,6	102,0	87,6
Glühverlust:	20,0	38,0	27,8	39,8	28,0	21,0	28,4	38,0	50,4
Glührückstand:	66,4	67,2	77,6	61,4	56,2	56,2	66,2	64,0	37,2
Chloride (CL')	17,0	25,5	17,5	15,0	15,0	14,0	11,0	11,0	14,0
Aktives Chlor	0,27	0,39	0,66	0,66	0,66	0,86	0,25	1,03	0,73
Sulfate (SO_4')	10,61	12,55	9,65	10,08	9,25	8,64	11,93	9,26	8,23
Phosphate (PO_4''')	1,70	1,02	2,38	0,68	0,51	0,68	1,36	1,02	1,19
Permanganatverbrauch:	6,25	5,31	3,57	6,64	4,67	3,76	9,66	7,74	12,13
Gesamtstickstoff (N-14)	1,23	1,74	0,64	0,73	1,12	0,28	0,42	0,84	0,98
Eisen (Fe'')	1,76	0,86	0,08	0,09	0,14	0,12	0,1	0,08	0,14
Keimzahl (nach 72 Stunden) pro ccm:	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Koliprobe:	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ

Literaturverzeichnis.

1. Robert Koch: Untersuchungen aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt, Bd. I, S. 149 ff.
2. Sternberg: zitiert nach Bassenge (11).
3. Behrings gesammelte Abhandlungen 1893.
4. Jäger: Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt, Band 5, S. 247 ff.
5. Liborius: ebenda, Bd. 2, Seite 15.
6. Kitasato: ebenda, Bd. 3, Seite 404 ff.
7. v. Esmarch: ebenda, Bd. 5, Seite 67 ff.
8. Pfuhl: ebenda, Bd. 6, Seite 97 ff.
9. Nissen: ebenda, Bd. 16, Seite 149 ff.
10. Traube: ebenda, Bd. 16, und Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten 1894/16.
11. Bassenge: Zeitschrift f. Hyg. 1895, Seite 227.
12. Karlinsky: Wiener klin. Wochenschrift 1894, Seite 915, zitiert nach Langer (16).
13. Kartschmer: ebenda, zitiert nach Langer (16).
14. Lode: Archiv für Hygiene 1895, S. 236.
15. Hünermann und Deites: Zeitschrift f. Hyg. u. Inf.-Krh. 1901, Band 24.
16. Langer: Deutsche med. Wochenschrift 1913, Bd. 38.
17. Haupt: ebenda, 1915, Seite 405.
18. Brune: Gesundheits-Ingenieur 1926, Seite 491.
19. Serger: Zeitschrift f. Hyg. u. Inf.-Krh. 1916, Bd. 81, und Zeitschrift f. Unters. d. Lebensmittel 1926, S. 125.
20. Bach: Gesundheits-Ingenieur 1926, Heft 9.
21. Lode: Archiv für Hygiene 1895, S. 236 ff.
22. Gerspach: Gesundheits-Ingenieur 1924, Heft 8.
23. Nowodny: ebenda, 1924, S. 405.
24. Rideal: Journal of the royal San. Inst. 1910.
25. Weichardt und Ulsamer: Gesundheits-Ingenieur 1925, S. 283 und 1926, S. 487.
26. Keiser: Gas- und Wasserfach 1922, S. 713, und ebenda 1926, S. 41.
27. Hilgers und Titze: Gesundheits-Ingenieur 1923, Seite 329.
28. Olszewski: Technologie des Wassers und Zeitschrift für angewandte Chemie 1926, S. 1309.
29. Elmanowitsch und Zalewski: Zeitschrift für Hygiene, Bd. 78, S. 461.
30. Froboese: Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt, 1920, Seite 211.
31. E. Remy: Biochemische Zeitschrift 1927, Bd. 180, S. 97—104.

Lebenslauf.

Ich, Robert Martin Bohrmann, bin geboren am 23. Mai 1892 als Sohn des Rechnungsrates Johannes Bohrmann in Bruchsal (Baden). Ich besuchte die Volksschule in St. Georgen i. Schw., vom Jahr 1901 bis 1904 die Realschule in Villingen, von 1904 bis 1910 das Gymnasium in Donaueschingen. Im Herbst 1910 bezog ich die Universität in Heidelberg und war von Frühjahr 1911 bis zum August 1914 Studierender der Kaiser-Wilhelms-Akademie in Berlin. Meiner Dienstpflicht genügte ich im Sommerhalbjahr 1911 beim 4. Garderegiment zu Fuß. Im August 1914 trat ich als Feldunterarzt in die Armee ein, wurde 1917 nach bestandenem Staatsexamen zum Assistenzarzt befördert, im Jahre 1922 erfolgte meine Beförderung zum Oberarzt, 1924 zum Stabsarzt. Am 1. April 1926 wurde ich an das hygienische Institut der Universität Freiburg (Direktor: Geheimrat Professor Dr. Uhlenhuth), kommandiert zwecks fachärztlicher Ausbildung in Hygiene und Bakteriologie.